

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hajime ITOH, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: PROCESS FOR PRODUCING A GLASS FOR CATHODE RAY TUBES

10/09/02  
03/07/02

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

2001-093372

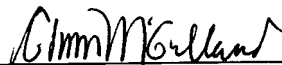
March 28, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC971 U.S. PTO  
10/091402  
03/07/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 3月28日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-093372

[ST.10/C]:

[JP2001-093372]

出 願 人  
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3005018

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010004

【提出日】 平成13年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 5/225

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 伊藤 肇

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 北村 礼

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市北本町 1 丁目 1 0 番 1 号 旭硝子株式会社内

    【氏名】 坂井 光美

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市梅井 5 丁目 6 番 1 号 旭硝子株式会社内

    【氏名】 関根 圭人

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町 1 丁目 1 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 岡田 操

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

    【代表者】 石津 進也

    【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 陰極線管用ガラスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量百分率表示の  $Sb_2O_3$  含有量が 0～0.19% であり、かつ  $H_2O$  を含有する陰極線管用ガラスの製造方法であって、

圧力が  $P_0$  である雰囲気下で原料を溶解して熔融ガラスとする工程と、圧力  $P_A$  が  $P_0$  未満である雰囲気下で該熔融ガラスを減圧脱泡する工程とを有し、

前記  $H_2O$  の含有量  $W$  を質量百分率表示で表わしたときに、前記減圧脱泡する工程の途中において熔融ガラスの圧力  $P$  を  $(6.1W + 0.06)$  気圧以下とすることを特徴とする陰極線管用ガラスの製造方法。

【請求項 2】

前記熔融ガラスの圧力  $P$  が  $(6.1W + 0.06)$  気圧以下である時間が 0.1 時間以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の陰極線管用ガラスの製造方法。

【請求項 3】

$P_0$  が 0.8～1.2 気圧である請求項 1 または 2 に記載の陰極線管用ガラスの製造方法。

【請求項 4】

質量百分率表示の  $W$  が 0.005～0.05% である請求項 1、2 または 3 に記載の陰極線管用ガラスの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の陰極線管用ガラスの製造方法であって、陰極線管用ガラスが、下記酸化物基準の質量百分率表示で、

$SiO_2$	45～70%、
$Al_2O_3$	0～10%、
$Na_2O$	1～15%、
$K_2O$	3～15%、
$MgO$	0～10%、

CaO	0～10%、
SrO	0～13%、
BaO	0～16%、
ZnO	0～5%、
ZrO <sub>2</sub>	0～5%、
TiO <sub>2</sub>	0～2%、
CeO <sub>2</sub>	0～5%、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～5%、
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～0.19%、
H <sub>2</sub> O	0.005～0.05%、
SnO <sub>2</sub>	0～5%、
SO <sub>3</sub>	0～0.4%、

から本質的になる陰極線管用ガラスの製造方法の製造方法。

【請求項6】

陰極線管用ガラスの質量百分率表示のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が0～0.029%である請求項1～5のいずれかに記載の陰極線管用ガラスの製造方法。

【請求項7】

陰極線管用ガラスがSnO<sub>2</sub>を含有しない請求項1～6のいずれかに記載の陰極線管用ガラスの製造方法。

【請求項8】

陰極線管用ガラスがSO<sub>3</sub>を含有し、その質量百分率表示の含有量が0.05～0.4%である請求項1～7のいずれかに記載の陰極線管用ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、テレビジョン受信やコンピュータ端末ディスプレイ等に用いられる陰極線管用ガラスの製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

陰極線管は、画像を映し出すパネル、電子銃を収納するネック、およびこれら両者を接続するファンネルにより構成されている。これら三つの部分はそれぞれ別の工程で所望の形状に作られた後、接合されて一つの陰極線管に形成される。

## 【0003】

陰極線管では、パネル内面に塗布された蛍光体を発光させるために、陽極に高電圧を印加して電子を放出し蛍光体に照射する。この際にX線が発生するため、陰極線管に用いられるガラスにはX線吸収機能が要求される。しかし、これら三つの部分のガラスにはX線吸収機能以外にそれぞれ異なった特性が要求されるため、それぞれ異なった組成のガラスで作られている。

## 【0004】

前記三つの部分に用いられるガラスには泡が存在しないこと、または泡が少ないことが求められる。すなわち、画像を映し出すパネルに泡が存在すると画質が低下するので、パネルには泡が存在しないことが求められる。また、ファンネルおよびネックにおいても、泡は陰極線管の強度を低下させる破壊起点となり、またカーボン塗布不良の原因ともなるので、その削減が求められている。

この問題を解決するために、従来は陰極線管用ガラスに $Sb_2O_3$ を含有させ、 $Sb$ の澄清作用によって陰極線管用ガラス中の泡の低減を図っていた。なお、前記 $Sb_2O_3$ の含有量は質量百分率表示で0.2～0.6%であった。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

近年、パネルの大型化および高品質化に伴って、泡以外にも画質を低下させる画像欠点の問題が顕在化してきた。そのような画像欠点の一つに、アッシュ欠点がある。ここでいうアッシュ欠点とは、画質を低下させる白濁状の不透明物または白濁状の半透明物であり、その大きさは典型的には0.1～1mm程度である。

## 【0006】

該アッシュ欠点は次のようにして発生する。すなわち、 $Sb_2O_3$ を含有する熔融ガラスの表面から揮散した $Sb$ またはアンチモン化合物は、熔融ガラス上方に

位置する構造物の低温部に凝縮し、その凝縮物が溶融ガラス中に落下しアッシュ欠点となる。

【 0 0 0 7 】

このアッシュ欠点を低減させるためには  $Sb_2O_3$  の含有量を減少させることが有効であると考えられるが、一方で、 $Sb_2O_3$  の含有量を減少させると泡が増加する問題があった。

本発明は、上記問題を解決し、泡を増加させることなくアッシュ欠点を低減できる陰極線管用ガラスの提供を目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、質量百分率表示の  $Sb_2O_3$  含有量が 0 ～ 0.19 % であり、かつ  $H_2O$  を含有する陰極線管用ガラスの製造方法であって、

圧力が  $P_0$  である雰囲気下で原料を溶解して溶融ガラスとする工程と、圧力  $P_A$  が  $P_0$  未満である雰囲気下で該溶融ガラスを減圧脱泡する工程とを有し、

前記  $H_2O$  の含有量  $W$  を質量百分率表示で表わしたときに、前記減圧脱泡する工程の途中において溶融ガラスの圧力  $P$  を  $(6.1W + 0.06)$  気圧以下とすることを特徴とする陰極線管用ガラスの製造方法を提供する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

本発明における陰極線管用ガラス（以下本発明のガラスという。）はパネル用ガラス、ファンネル用ガラス、ネック用ガラス等の陰極線管に用いられるガラスである。

【 0 0 1 0 】

泡を低減させる等のために、本発明のガラスは必須ではないが  $Sb_2O_3$  を、その質量百分率表示の含有量が 0.19 % 以下の範囲で含有してもよい。0.19 % 超ではアッシュ欠点が多くなる。好ましくは 0.029 % 以下、より好ましくは 0.02 % 以下である。 $Sb_2O_3$  を含有しないことが特に好ましい。以下、本発明における含有量は質量百分率表示で表す。

【 0 0 1 1 】



本発明のガラスは $H_2O$ を含有するが、該 $H_2O$ は、後述する減圧脱泡工程において泡を大きくし、泡の浮上速度を増大させる成分である。前記 $H_2O$ 含有は原料中の水酸基、原料中の水分、溶解雰囲気中の水分等に起因するものであり、その含有量 $W$ は、典型的には $0.005 \sim 0.05\%$ 、より典型的には $0.005 \sim 0.03\%$ である。たとえば、通常の空気燃焼によって溶解されたパネル用ガラスの $W$ は $0.01\%$ 程度であり、後述する全酸素燃焼によって溶解されたファンネル用ガラスの $W$ は $0.025\%$ 程度である。また、電気加熱によってのみ溶解された陰極線管用ガラスの $W$ は $0.005\%$ 程度になると考えられる。

## 【0012】

なお、 $W$ が大きくなると軟化点が低くなりすぎるおそれがあるので、 $W$ は $0.045\%$ 未満であることが好ましい。

## 【0013】

$W$ （単位： $\%$ ）は次のようにして求める。

まず、波長 $2.75 \sim 2.95 \mu m$ の光に対する吸光度 $\beta$ を測定し、その最小値 $\beta_{min}$ を試料の厚さで除して $\beta_{OH}$ （単位： $mm^{-1}$ ）とする。また、密度 $\rho$ （単位： $g/cm^3$ ）を測定し、前記 $\beta_{OH}$ とモル吸光係数 $\varepsilon = 59$ （単位： $リットル \cdot モル^{-1} \cdot cm^{-1}$ ）を用いて式1により $W$ を求める。

$$W = 18 \beta_{OH} / (\varepsilon \rho) \quad (\text{式1})。$$

## 【0014】

本発明のガラスは必須ではないが $SnO_2$ を、泡を低減させる等のために含有してもよい。 $SnO_2$ を含有する場合、その含有量は $5\%$ 以下であることが好ましい。 $5\%$ 超では、ガラスの着色が強くなるおそれがある、または溶融ガラス表面からの $Sn$ またはスズ酸化物の揮散が多くなりアッシュ欠点と同様の欠点が多くなるおそれがある、または $SnO_2$ の原料価格が高価なことから原料費が高くなるおそれがある。前記着色のおそれ、アッシュ欠点と同様の欠点が多くなるおそれまたは原料費が高くなるおそれを回避するためには、 $0.1\%$ 以下であることがより好ましく、 $0.01\%$ 未満であることが特に好ましく、 $SnO_2$ を含有しないことが最も好ましい。

## 【0015】

本発明のガラスは必須ではないが  $\text{SO}_3$  を、泡を低減させる等のために 0.4 % 以下の範囲で含有してもよい。0.4 % 超ではガラスの着色が強くなるおそれがある、または熱加工時に発泡問題が起るおそれがある。また、本発明のガラスがアルカリ土類金属酸化物を含有する場合、該アルカリ土類金属酸化物の還元による硫化物欠点の生成を抑制するために、 $\text{SO}_3$  含有量を 0.2 % 以下とすることがより好ましい。 $\text{SO}_3$  を含有する場合、その含有量は 0.05 % 以上であることが好ましい。

## 【0016】

本発明のガラスは、下記酸化物基準で、

$\text{SiO}_2$	45 ~ 70 %、
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 ~ 10 %、
$\text{Na}_2\text{O}$	1 ~ 15 %、
$\text{K}_2\text{O}$	3 ~ 15 %、
$\text{MgO}$	0 ~ 10 %、
$\text{CaO}$	0 ~ 10 %、
$\text{SrO}$	0 ~ 13 %、
$\text{BaO}$	0 ~ 16 %、
$\text{ZnO}$	0 ~ 5 %、
$\text{ZrO}_2$	0 ~ 5 %、
$\text{TiO}_2$	0 ~ 2 %、
$\text{CeO}_2$	0 ~ 5 %、
$\text{B}_2\text{O}_3$	0 ~ 5 %、
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0 ~ 0.19 %、
$\text{H}_2\text{O}$	0.005 ~ 0.05 %、
$\text{SnO}_2$	0 ~ 5 %、
$\text{SO}_3$	0 ~ 0.4 %、

から本質的になることが好ましい。

この好ましい態様のガラスはパネル用ガラスに好適である。

## 【0017】

次に、前記好ましい態様のガラスの成分について説明する。なお、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ についてはすでに説明したので省略する。

$\text{SiO}_2$ はネットワークフォーマであり、必須である。45%未満では化学耐久性が低下する。好ましくは55%以上である。70%超では軟化点が高くなる。好ましくは67%以下である。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は必須ではないが、耐アルカリ性を向上させるために10%まで含有してもよい。10%超では軟化点が高くなる。好ましくは4%以下である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含有する場合、その含有量は0.5%以上であることが好ましい。

#### 【0018】

$\text{Na}_2\text{O}$ は軟化点を低下させる成分であり、必須である。1%未満では軟化点が高くなる。好ましくは5%以上である。15%超では電気絶縁性が低下する。好ましくは10%以下である。

$\text{K}_2\text{O}$ は軟化点を低下させ、また $\text{Na}_2\text{O}$ との混合アルカリ効果により電気絶縁性を向上させる成分であり、必須である。3%未満では、軟化点が高くなる、または電気絶縁性が低下する。好ましくは5%以上である。15%超では熱膨張係数が大きくなる。好ましくは10%以下である。

#### 【0019】

$\text{MgO}$ および $\text{CaO}$ はいずれも必須ではないが、軟化点を調整するためにそれぞれ10%まで含有してもよい。それぞれ10%超では軟化点が高くなりすぎる。それぞれ1%以下であることが好ましく、 $\text{MgO}$ および $\text{CaO}$ のいずれも含有しないことがより好ましい。

$\text{SrO}$ は必須ではないが、X線吸収機能を増大させるために13%まで含有してもよい。13%超では失透温度が高くなる。好ましくは10%以下である。 $\text{SrO}$ を含有する場合、その含有量は5%以上であることが好ましい。

#### 【0020】

$\text{BaO}$ は必須ではないが、X線吸収機能を増大させるために16%まで含有してもよい。16%超では失透温度が高くなる。好ましくは13%以下である。 $\text{BaO}$ を含有する場合、その含有量は5%以上であることが好ましい。

$\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ の含有量の合計は10~25%であることが好ましい。1

0 %未満ではX線吸収機能が低下するおそれがある。2 5 %超では失透温度が高くなりすぎるおそれがある。

## 【 0 0 2 1 】

Z n Oは必須ではないが、X線吸収機能を増大させるために5 %まで含有してもよい。5 %超では失透温度が高くなりすぎる。好ましくは2 %以下である。

Z r O<sub>2</sub>は必須ではないが、X線吸収機能を増大させるために5 %まで含有してもよい。5 %超では軟化点が高くなりすぎる。好ましくは3 %以下である。

## 【 0 0 2 2 】

T i O<sub>2</sub>は必須ではないが、1 2 0 0 ℃以上でのガラスの粘度を調整するために2 %まで含有してもよい。2 %超では失透温度が高くなる。好ましくは1 %以下である。

C e O<sub>2</sub>は必須ではないが、電子線ブラウニングを抑制するために5 %まで含有してもよい。5 %超では失透温度が高くなる。好ましくは1 %以下である。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須ではないが、溶解性向上のために5 %まで含有してもよい。5 %超では軟化点が低くなる。好ましくは1 %以下である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の好ましい態様のガラスは本質的に上記成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でその他の成分を含有してもよい。該その他の成分の含有量の合計は、好ましくは1 0 %以下、より好ましくは5 %以下である。

前記その他の成分として、たとえばF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の着色成分が挙げられる。なお、A s<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は含有しないことが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

次に、本発明における各工程について説明する。

本発明における溶解工程、すなわち圧力がP<sub>0</sub>である雰囲気下で原料を溶解して熔融ガラスとする工程は特に限定されない。P<sub>0</sub>は0. 8 ~ 1. 2 気圧であることが好ましい。たとえば通常のタンク窯に原料を投入し、重油、都市ガス、電気等を用いてこの原料を加熱・溶解して熔融ガラスとする。なお、この場合のP<sub>0</sub>は大気圧であり、典型的には1 気圧である。

## 【 0 0 2 5 】

また、本発明のガラスの $H_2O$ 含有量 $W$ を大きくしたい場合は、原料に水を添加してもよいし、原料を溶解する雰囲気の水蒸気濃度を高くしてもよい。該雰囲気の水蒸気濃度を高くする方法としては、たとえば酸素濃度が90体積%以上である酸素ガスによって燃料を燃焼させるいわゆる全酸素燃焼が挙げられる。

## 【0026】

溶解工程において溶解される原料は屑ガラス（ガラスカレット）も含む。

また、溶解工程において原料を溶解して得られる熔融ガラスは未溶解原料のない熔融状態のガラスである。

## 【0027】

本発明における減圧脱泡工程、すなわち圧力 $P_A$ が $P_0$ 未満である雰囲気下に前記熔融ガラスをおく減圧処理を行うことにより、該熔融ガラス中に存在する泡を減少させる脱泡を行う。前記減圧処理は、たとえば、熔融ガラスを導入する導入口および熔融ガラスを排出する排出口を有し、その雰囲気圧力 $P_A$ を $P_0$ 未満とできる減圧脱泡槽内に熔融ガラスを導入し、前記圧力 $P_A$ の雰囲気下に滞在させた後排出させて行う。前記導入口および排出口はいずれも常に熔融ガラスによってシールされており、これにより $P_A$ を $P_0$ 未満に維持できる。減圧脱泡槽の形状は限定されないが、いわゆる門型形状が好ましい。

## 【0028】

本発明において減圧脱泡される熔融ガラスの圧力 $P$ は、 $P_A$ および熔融ガラス表面からの深さによって決まるものである。また、通常、減圧脱泡工程において $P$ は一定ではなく、変化する。ここでいう $P$ は、熔融ガラスが流れている状況下にあっては当該流れている熔融ガラスのある微小部分の圧力であり、該微小部分の位置の変化にともない $P$ は変化することもあるし変化しないこともある。

## 【0029】

本発明において、減圧工程の途中において、すなわち減圧脱泡工程のいずれかの時点において $P$ は $(6.1W + 0.06)$ 気圧以下となるようにされる。このようにすることにより、熔融ガラス中に溶け込んでいる $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 等のガス成分の泡内への流入速度が顕著に増大し、その結果、泡半径したがって泡浮上速度が大きくなって泡が熔融ガラス表面に到達する時間が顕著に短くなる。す

なわち、泡の低減が促進される。

#### 【0030】

Pを低下させていくと(6.1W+0.06)気圧を境にして泡直径が顕著に大きくなることを示す実験結果について、以下に述べる。

質量百分率表示の組成が、 $\text{SiO}_2$ : 62.5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 7.5%、 $\text{K}_2\text{O}$ : 7.5%、 $\text{SrO}$ : 8%、 $\text{BaO}$ : 9.5%、 $\text{ZnO}$ : 0.5%、 $\text{ZrO}_2$ : 2%、 $\text{TiO}_2$ : 0.4%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0.05%、となるように原料を調合し、雰囲気中の水分を調節できる電気炉を用いて1500℃、1気圧の雰囲気下で溶解し、未溶解物はないが泡が存在し、 $\text{H}_2\text{O}$ の含有量Wが異なる3種のパネル用ガラスA(W=0.008%)、B(W=0.017%)、C(W=0.021%)を得た。なお、パネル用ガラスA、B、Cの密度はいずれも $2.8\text{ g/cm}^3$ であった。

#### 【0031】

パネル用ガラスA、B、Cについて、雰囲気圧力 $P_A$ を1気圧未満にできる電気炉を用いて減圧処理を行い、 $P_A$ と泡半径の関係を調べた。なお、この減圧処理は、熔融時の深さが10mmとなる量のガラスを高さ50mmの石英セルに入れて行った。この場合、いわゆる熔融ガラスのヘッド圧は小さく、したがって熔融ガラスの圧力Pは $P_A$ と同じであるとしてよい。

#### 【0032】

電気炉側面に設けられた透明窓からビデオカメラを用いて熔融ガラス中の泡の半径の変化を観測しながら、 $P_A$ を変化させた。すなわち、 $P_A$ を1気圧から0.0263気圧/分の速度で低下させ、パネルガラスA、B、C中に存在する泡の半径の変化を調べた。 $P_A$ (単位: 気圧)と泡半径(単位: mm)の関係を表1に示す。表1中の「-」は測定しなかったことを示す。

#### 【0033】

パネルガラスA、B、Cの(6.1W+0.06)はそれぞれ0.11気圧、0.16気圧、0.19気圧であり、 $P_A$ が(6.1W+0.06)以下となることにより泡半径が顕著に増大していることがわかる。

#### 【0034】

【表 1】

$P_A$	パネルガラス A	パネルガラス B	パネルガラス C
1	—	0. 0 7 2	—
0. 8 6 8 4	—	—	—
0. 7 3 6 8	—	—	—
0. 6 0 5 3	—	—	—
0. 5 2 6 3	—	0. 0 9 5	—
0. 4 7 3 7	—	0. 1 0 4	0. 0 8 9
0. 4 2 1 1	0. 0 6 1	—	—
0. 3 9 4 7	—	0. 1 1 3	—
0. 3 6 8 4	—	0. 1 2 0	0. 1 0 0
0. 3 4 2 1	0. 0 6 6	0. 1 2 5	0. 1 0 3
0. 3 1 5 8	—	—	0. 1 0 6
0. 2 8 9 5	—	0. 1 3 4	0. 1 2 6
0. 2 6 3 2	—	0. 1 5 2	0. 1 3 4
0. 2 3 6 8	0. 0 8 0	0. 1 6 2	0. 1 4 0
0. 2 1 0 5	0. 0 8 3	0. 1 8 4	0. 1 6 5
0. 1 8 4 2	0. 0 8 3	0. 2 1 7	0. 1 9 7
0. 1 5 7 9	0. 0 8 6	0. 2 8 2	0. 3 2 7
0. 1 3 1 6	—	0. 6 1 1	—
0. 1 0 5 3	0. 0 9 5	—	—
0. 0 7 8 9	0. 1 1 5	—	—
0. 0 5 2 6	0. 1 4 1	—	—
0. 0 2 6 3	0. 2 2 8	—	—

## 【0 0 3 5】

$P$  が  $(6. 1 W + 0. 0 6)$  気圧以下である時間  $t$  は、溶融ガラスの深さ、低減すべき泡の半径、溶融ガラスの粘度、溶融ガラスの流速、等を考慮して決められるが、典型的には 0. 1 時間以上である。

## 【0 0 3 6】

本発明のガラスは  $Sb_2O_3$ 、 $As_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $SO_3$ 、 $F$ 、等の従来清澄作用を有するとされている成分（以下従来清澄剤という。）を含有してもよいが、

本発明のガラスがこれら成分を一切含有していなくても本発明によれば泡を低減できる。これは、本発明のガラスに溶け込んでいる $H_2O$ が泡に流入し該泡を大きくする速度が、 $P$ を $(6.1W + 0.06)$ 気圧以下とすることによって顕著に増大し、これによって泡の浮上が促進されるためであると考えられる。

## 【 0 0 3 7 】

なお、 $H_2O$ は従来清澄剤ではなく、その含有量の調整は容易ではない。すなわち、従来清澄剤のガラス中の含有量は原料中の含有量によってほぼ決まるが、 $H_2O$ においてはそのようなことはなく、先に述べたように溶解雰囲気中の水分含有量等の影響が大きく、そのガラス中の含有量の調整は容易ではない。しかし本発明においては、 $P$ を調整することにより $H_2O$ の清澄作用を容易に発現させ得る。

## 【 0 0 3 8 】

前記 $P$ は典型的には $0.01$ 気圧以上である。 $0.01$ 気圧未満にしても泡がより低減される可能性が低い。より典型的には $0.03$ 気圧以上である。

## 【 0 0 3 9 】

次に、図 1 を用いて本発明を説明する。なお、本発明はこれに限定されない。

図 1 は本発明の実施に好適な陰極線管用ガラスの製造装置の概略図であり、これを用いて本発明を説明する。なお、図 1 における減圧脱泡槽は門型形状である。

## 【 0 0 4 0 】

タンク窯 20（上部構造物等詳細は図示せず）において圧力が $P_0$ である雰囲気下で原料（図示せず）が溶解され、熔融ガラス $G$ とされる。熔融ガラス $G$ は、矢印で示されるように、上流側ピット 22 に導かれ、導入口 11 から減圧脱泡槽 10 に入る。導入口 11 における熔融ガラスの圧力は $P_0$ である。

減圧脱泡槽 10 は、上昇管 16、水平槽 14 および下降管 18 からなる。上昇管 16 の一部、下降管 18 の一部および水平槽 14 は減圧容器 12 に収容される。

## 【 0 0 4 1 】

減圧容器 12 は、たとえば耐熱鋼製のケーシングであり、その内部は真空ポン



プ（図示せず）により孔 41 から排気され、減圧容器 12 内部の圧力  $P_A$  は  $P_0$  以下であり、かつ、水平槽 14 内の底部の溶融ガラス G の圧力が  $(6.1W + 0.06)$  気圧以下なるように設定される。

## 【0042】

減圧脱泡槽 10 内部の雰囲気圧力を  $P_A$  とするために、水平槽 14 の上部には孔 42 が設けられている。

減圧容器 12 内における減圧脱泡槽 10 の周囲の空間は通常、断熱煉瓦 30 によって充填される。

## 【0043】

溶融ガラス G は減圧脱泡槽 10 内において、矢印で示されるように、上昇管 16、水平槽 14、下降管 18 の順に流れる。上昇管 16、水平槽 14 および下降管 18 は、耐熱性、溶融ガラスに対する耐蝕性、等が優れた材料によって構成される。このような材料として、白金、白金合金、 $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  系電鍍煉瓦、 $ZrO_2$  系電鍍煉瓦、等が例示される。なお、減圧脱泡槽 10 内の溶融ガラス G の温度を上昇させるためにヒータを設けてもよい。たとえば、減圧脱泡槽 10 の溶融ガラス G と接触する部分に白金または白金合金を用い、この白金または白金合金に電流を流してこれをヒータとしてもよい。

## 【0044】

溶融ガラス G は排出口 19 から下流側ピット 24 に排出され、パネル用ガラスまたはファンネル用ガラスを製造する場合はプレス装置（図示せず）に送られる。排出口 19 における溶融ガラスの圧力は  $P_0$  である。

溶融ガラス G が減圧脱泡槽 10 内を流れることによって発生する圧損に対応して、上流側ピット 22 における溶融ガラス G の表面と下流側ピット 24 における溶融ガラス G の表面との間には  $\Delta H$  のレベル差が生じる。

## 【0045】

導入口 11 における溶融ガラス G の粘度は 100～1000 ポアズであることが好ましい。

導入口 11 における溶融ガラス G の温度は、パネル用ガラスの場合、1300～1450℃であることが好ましい。

【0046】

排出口19における溶融ガラスGの粘度は300～1000ポアズであることが好ましい。

排出口19における溶融ガラスGの温度は、パネル用ガラスの場合、1200～1300℃であることが好ましい。

【0047】

水平槽14内の溶融ガラスGの粘度は200ポアズ以上であることが好ましい。200ポアズ未満では溶融ガラスが水平槽14から洩れ出やすくなる。当該洩れ出やすくなる部分は、たとえば、水平槽14を電鍍煉瓦等によって構成する場合は電鍍煉瓦間の目地、減圧脱泡槽を白金合金等によって構成する場合は白金合金の継ぎ目、等である。また、当該粘度は600ポアズ以下であることが好ましい。

水平槽14内の溶融ガラスGの温度は、パネル用ガラスの場合、1250～1350℃であることが好ましい。

【0048】

減圧脱泡槽10内における溶融ガラスGの自由表面の圧力、すなわち水平槽14における溶融ガラスGの自由表面の圧力は、実質的に減圧容器12内部の圧力に等しい。

【0049】

水平槽14内の溶融ガラスGの深さは400mm以下であることが好ましい。400mm超では、溶融ガラスGから水平槽14への放熱量が多くなりすぎ、その結果、粘度が大きくなりすぎるおそれがある、または温度が下がりすぎるおそれがある。また、前記深さは100mm以上であることが好ましい。100mm未満では、所望の溶融ガラスGの流量を得るためには水平槽14の幅が広くなりすぎ、水平槽14が大きくなりすぎるおそれがある。

【0050】

【実施例】

表2のSiO<sub>2</sub>からFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>までの欄に質量百分率表示で示す組成となるように原料を調合し、得られた調合原料を白金ルツボに入れ、都市ガス燃焼炉を用い

て1気圧の雰囲気下、1500℃で2時間溶解した（例1～4）。なお、白金ルツボ中の溶融ガラスの深さは30mmであった。例1～3については、得られたガラスのH<sub>2</sub>O含有量（=W）を測定した。

## 【0051】

次に、例1～3については、溶融ガラスの入った白金ルツボを雰囲気圧力が $P_A$ （単位：気圧）に、温度が1350℃に設定された電気炉中に0.5時間入れ減圧処理を行った。例4についてはこの減圧処理は行わなかった。なお、例1～3のガラスの1350℃における粘度は214ポアズ、1350℃における密度は2.6g/cm<sup>3</sup>である。また、白金ルツボ底の溶融ガラスのヘッド圧は0.008気圧であって $P_A$ に比べて小さいので、白金ルツボ中の溶融ガラスの圧力は $P_A$ に等しいとする。

## 【0052】

表2に示された（6.1W+0.06）（単位：気圧）は、例1～3のいずれについても $P_A$ より大きい。すなわち、例1～3は実施例である。一方、例4は比較例である。

例1～4の泡数（単位：個/g）も表2に示す。泡数は0.1個/g以下であることが好ましく、0.02個/g以下であることがより好ましい。

## 【0053】

【表2】

	例1	例2	例3	例4
$\text{SiO}_2$	62.5	62.5	62.6	62.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.0	2.0	2.0	2.0
$\text{Na}_2\text{O}$	7.5	7.5	7.5	7.5
$\text{K}_2\text{O}$	7.5	7.5	7.5	7.5
$\text{SrO}$	8.0	8.0	8.0	8.0
$\text{BaO}$	9.5	9.5	9.5	9.5
$\text{ZnO}$	0.5	0.5	0.5	0.5
$\text{ZrO}_2$	2.0	2.0	2.0	2.0
$\text{TiO}_2$	0.4	0.4	0.4	0.4
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0	0	0	0.4
$\text{SO}_3$	0.1	0.2	0.4	0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.05	0.05	0.05	0.05
$\text{H}_2\text{O}$	0.013	0.014	0.014	—
$\text{P}_A$	0.05	0.08	0.11	—
$6.1\text{W}+0.06$	0.14	0.15	0.15	—
泡数	0	0.02	0	0.1

【0054】

## 【発明の効果】

本発明によれば、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を含有させることなく、また含有させたとしても従来よりも少ない含有量で陰極線用ガラスの泡を低減できる。これにより、アッシュ欠点も低減または根絶できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施に好適な陰極線管用ガラスの製造装置の概略図。

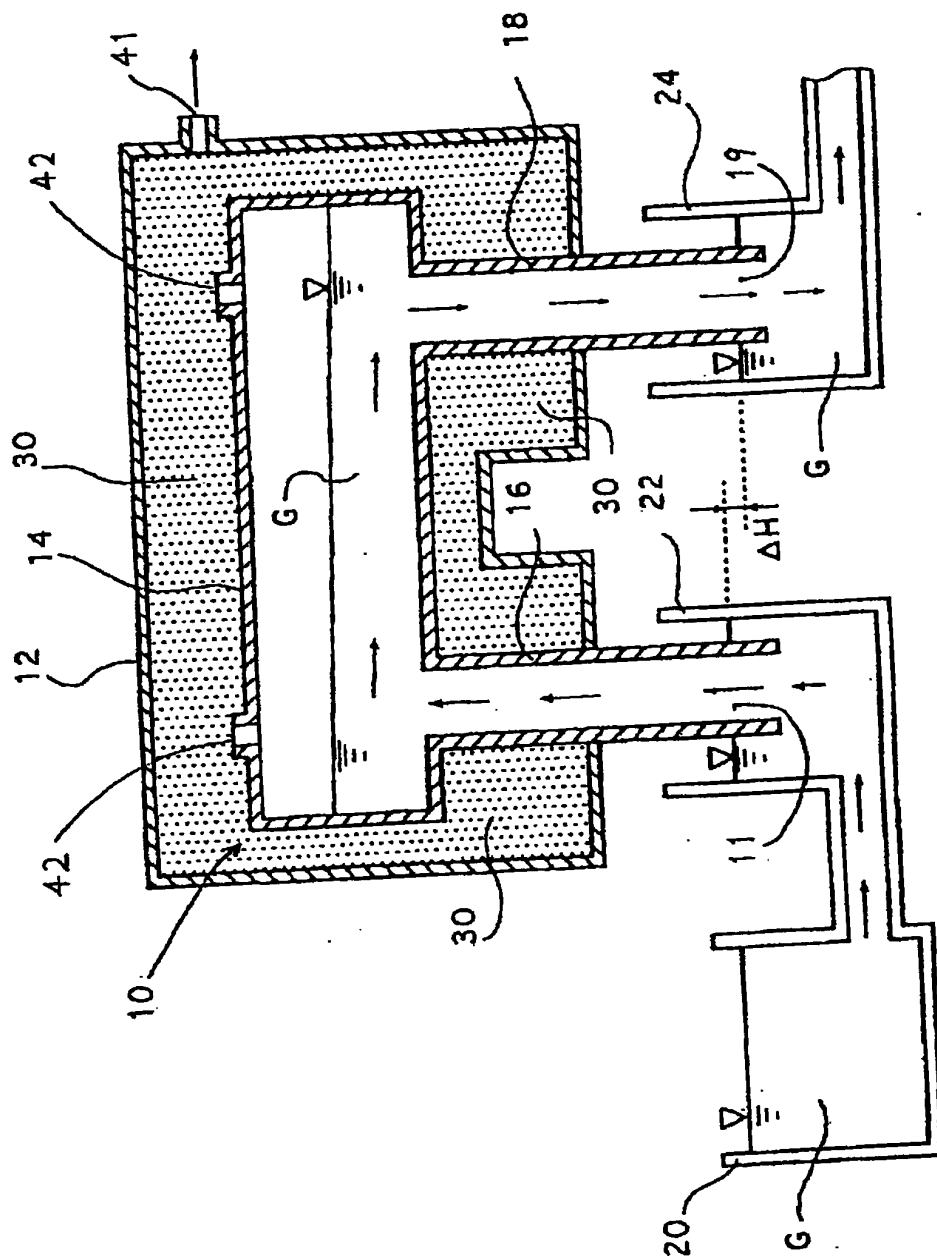
## 【符号の説明】

- 10：減圧脱泡槽
- 11：導入口
- 12：減圧容器
- 14：水平槽

- 16 : 上昇管
- 18 : 下降管
- 19 : 排出口
- 20 : タンク窯
- 22 : 上流側ピット
- 24 : 下流側ピット
- 30 : 断熱煉瓦
- 41、42 : 孔

【書類名】図面

【図1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】泡およびアッシュ欠点を低減できる陰極線管用ガラスの製造方法の提供

。【解決手段】質量百分率表示の $Sb_2O_3$ 含有量が0～0.19%であり、かつ $H_2O$ を含有する陰極線管用ガラスの製造方法であって、圧力が $P_0$ である雰囲気下で原料を溶解して熔融ガラスとする工程と、圧力 $P_A$ が $P_0$ 未満である雰囲気下で該熔融ガラスを減圧脱泡する工程とを有し、前記 $H_2O$ の含有量 $W$ を質量百分率表示で表わしたときに、前記減圧脱泡する工程の途中において熔融ガラスの圧力 $P$ を $(6.1W + 0.06)$ 気圧以下とする。

【選択図】図1

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
氏 名 旭硝子株式会社